

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 681 603

(21) N° d'enregistrement national :

91 11635

(51) Int Cl⁸ : C 08 F 292/00; C 07 F 7/28, 5/06

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.09.91.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 26.03.93 Bulletin 93/12.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(72) Inventeur(s) : In Martin, Sanchez Clément et Daniel
Jean-Claude.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Fabre Madeleine-France Rhône-Poulenc
Chimie.

(54) Polymères mixtes organiques - inorganiques, leur procédé de préparation et leur utilisation comme matériaux polymères chargés.

(57) Polymères mixtes constitués d'un réseau metaloxopolymère dérivé notamment d'un alcoxyde de métal M, les atomes M étant liés ou associés à un polymère organique dérivé d'un monomère éthyléniquement insaturé, par l'intermédiaire de radicaux issus de la dissociation d'un composé ligand dudit alcoxyde et amorceur de polymérisation par voie radicalaire.

Ils sont préparés par complexation dudit alcoxyde par le ligand amorceur, hydrolyse - polycondensation inorganique et polycondensation organique d'un monomère insaturé.

Utilisation comme matériaux polymères chargés de propriétés améliorées ou comme charges pour polymères.

FR 2 681 603 - A1



2681603

2/15

I

POLYMERES MIXTES ORGANIQUES - INORGANIQUES, LEUR PROCEDE DE
PREPARATION ET LEUR UTILISATION COMME MATERIAUX POLYMERES CHARGES

5 La présente invention a pour objet des polymères mixtes organiques
- inorganiques, leur procédé de préparation par polymérisation d'au
moins un monomère éthyléniquement insaturé en présence d'un
métaloxopolymère complexé par un ligand amorceur de polymérisation
radicalaire et leur utilisation comme matériaux polymères de propriétés
10 améliorées, comme charges pour polymères organiques ou comme matériaux
d'interface entre un matériau céramique et un polymère organique.

Selon l'invention il s'agit de polymères mixtes constitués d'un
réseau métaloxopolymère dérivé d'un composé inorganique hydrolysable et
polycondensable de formule (I)

15



formule où :

20 - M représente un métal des groupes 1b à 7b et 8 de la
classification périodique, tel que zirconium, titane, niobium, hafnium,
vanadium, tungstène ..., ainsi que l'aluminium et les
lanthanides (cerium IV et neodyme III).

- les radicaux Y sont semblables ou différents et représentent les
groupes :

25

. -OR où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en
C1-C18, de préférence en C1-C4, ou phényle

. -X où X est un halogène, du chlore de préférence

30 . -O-C-R où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en
C1-C18, de préférence en C1-C4, ou phényle

.. = L

le nombre de radicaux -O-C-R ou = O étant toujours inférieur à

35

2681603

3/15

2

la valence du métal M ; il est de préférence de 1 ou 2 suivant la nature du métal.

5 - n est la valence du métal,
les atomes M étant liés ou au moins partiellement associés à un polymère organique dérivé d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable par voie radicalaire, par l'intermédiaire de radicaux issus de la dissociation d'un composé présentant au moins un groupement fonctionnel A ligand du composé de formule (I) et un groupement fonctionnel B amorceur de polymérisation par voie radicalaire de monomères éthyléniquement insaturés.

15 Parmi les composés inorganiques de formule I, on peut citer tout particulièrement les tétraéthoxydes, tétrapropoxydes de zirconium ou de titane, le triéthoxyde, tripropoxyde d'aluminium

Parmi les monomères dont dérive ledit polymère organique, on peut citer :

- les monomères vinylaromatiques (styrène, vinyltoluène...)
- les hydroxyalkylesters d'acides α - β insaturés (acrylates ou méthacrylates d'hydroxyalkyle...)
- les acides carboxyliques α - β insaturés (acide acrylique, méthacrylique ...)
- les esters insaturés d'acides carboxyliques (acetate de vinyle, propionate de vinyle, versatate de vinyle ...)
- le chlorure de vinyle ou de vinylidène
- ceux présentant des fonctions nitriles (acrylonitrile ...), amides (acrylamide, méthacrylamide ...)...
- les monomères di ou polyfonctionnels tels que les diènes conjugués (butadiène ...), le divinylbenzène et ses dérivés...

30 Le composé présentant au moins un groupement fonctionnel A ligand et un groupement fonctionnel B amorceur de polymérisation sera par la suite dénommé "ligand amorceur".

35 Parmi les groupements fonctionnels A ligands on peut citer les radicaux carboxyle, β dicarboxyle, α ou β hydroxy carboxyle, les structures cetoesters, aminoacides, diols

Les groupements fonctionnels B amorceurs sont ceux susceptibles de se dissocier par voie thermique ou photochimique en radicaux libres amorceurs de polymérisation de monomères éthyléniquement insaturés.

2681603

4/15

3

Parmi les groupements B susceptibles de se dissocier par voie thermique, on peut citer :

- les groupes azo de structures azonitriles, azoamidines, azoamides, alkylazo ...

5 - les groupes peroxy de structures peroxydes de diacyle, dialkyle, peroxydicarbonates, peresters, hydroperoxydes sources de radicaux alcoxy, hydroxy, acyloxy, (alcoxycarbonyloxy, benzyloxy ...)...

Parmi les groupements B susceptibles de se dissocier par voie photochimique, on peut citer :

10 - les groupes azo de structures du type de celles mentionnées ci-dessus

- les structures arylcarbonyles, diarylcétones ... sources notamment de radicaux benzoyle, benzyl ether ...

- les structures monosulfures, disulfures, dithiocarbamates ...

15 Comme exemple de "ligands amorceurs" on peut citer :

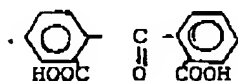
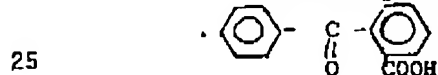
. l'acide 4,4 azo bis (4-cyanopentanoïque)

. le 2,2'- azobis { 2 - methyl - N - [1,1 - bis (hydroxy methyl) - 2 - hydroxyethyl] propionamide }

20 . le 2,2' - azobis { 2 - methyl - N - [1,1 - bis (hydroxymethyl) ethyl] propionamide }

. le 2,2' - azobis [2 - methyl - N - (2 - hydroxyethyl) - propionamide]

. l'acide dihydroxyazobenzene dicarboxylique



30 Ledit "ligand amorceur" dissocié est présent selon une quantité correspondant à un rapport molaire ligand / métal M de l'ordre de 0,1 à 1, de préférence de l'ordre de 0,2 à 0,4.

Lesdits polymères mixtes faisant l'objet de l'invention présentent un rapport pondéral metaloxopolymère dérivé du composé de 35 formule (I) / polymère organique de l'ordre de 10/90 à 90/10.

Lesdits polymères mixtes faisant l'objet de l'invention peuvent être préparés selon un procédé caractérisé en ce que :

2681603

5/15

4

1) on réalise la complexation en milieu solvant non-aqueux du composé de formule (I) par ledit composé présentant au moins un groupement fonctionnel A ligand du composé de formule (I) et un groupement fonctionnel B amorceur de polymérisation, le rapport molaire ligand/M étant de l'ordre de 0,1 à 1, de préférence de l'ordre de 0,2 à 0,4.

2) on réalise l'hydrolyse et la polycondensation du complexe formé à l'aide d'une quantité d'eau correspondant à un rapport molaire eau/M de l'ordre de 0,5 à 10, de préférence de l'ordre de 2 à 4.

3) on réalise la polymérisation organique d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable par amorçage à l'aide de radicaux libres issus de la dissociation par voie thermique ou photochimique dudit complexe hydrolysé et polycondensé.

Parmi les solvants non aqueux pouvant être mis en oeuvre, on peut citer les alcools aliphatiques en C1-C5 (éthanol, propanol, butanol...), les solvants polaires (tetrahydrofuranne, diméthylformamide, carbonate de propylène...) les solvants aromatiques (toluène, benzène.....), aliphatiques (cyclohexane...)

Ils sont présents en quantité telle que la concentration en composé de formule (I) dans ledit solvant soit de 0,1 à 1 mole de métal M/litre, de préférence de l'ordre de 0,1 à 0,4 mole de M/litre.

Cette opération de complexation est réalisée à une température inférieure à celle de dissociation de l'amorceur ou en l'absence de rayonnement dans le cas d'un photoamorceur ; une température de l'ordre de 20°C est généralement favorable.

Une variante de cette opération de complexation consiste à réaliser cette étape en présence d'au moins une partie du ou des monomères éthyléniquement insaturés à polymériser ultérieurement, ce dernier ou ces derniers pouvant éventuellement jouer le rôle de solvant de complexation.

La présente invention a également pour objet, à titre de produits industriels nouveaux les complexes des composés de formule (I) et des "ligands amorceurs" comme ci-dessus décrits, complexes contenant éventuellement au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable par voie radicalaire.

2681603

6/15

5

L'opération d'hydrolyse - polycondensation est réalisée à une température inférieure à celle de dissociation de l'amorceur ou en l'absence de rayonnement dans le cas d'un ligand photoamorceur ; une température de l'ordre de 20°C est généralement favorable.

5 L'eau peut également être introduite en mélange avec un solvant organique, généralement le même que celui mis en oeuvre pour la complexation, le rapport pondéral eau/solvant étant de l'ordre de 1/99 à 20/80, généralement de l'ordre de 5/95 à 10/90 en fonction des limites de solubilité de l'eau dans le solvant.

10 Cette opération peut également être réalisée en présence d'au moins une partie du ou des monomères insaturés à polymériser ultérieurement.

La présente invention a également pour objet, à titre de produits industriels nouveaux, des métaloxopolymères réactifs dérivés de l'hydrolyse - polycondensation des complexes de composés de formule (I) et des "ligands amorceurs" comme ci-dessus décrit, métaloxopolymères
15 contenant éventuellement au moins un monomère éthyléniquement insaturé polycondensable par voie radicalaire.

Une variante du procédé faisant l'objet de l'invention consiste à réaliser l'hydrolyse - polycondensation du composé de formule (I)
20 préalablement à la complexation de ce dernier par le "ligand amorceur", éventuellement en présence d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable par voie radicalaire.

La présente invention a également pour objet, à titre de produits industriels nouveaux, les métaloxopolymères dérivés de l'hydrolyse -
25 polycondensation des composés de formule (I), métaloxopolymères rendus réactifs par complexation par un "ligand amorceur" comme ci-dessus décrit et contenant éventuellement au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable par voie radicalaire.

L'opération de polymérisation organique par voie radicalaire est
30 réalisée à une température au moins égale à celle de dissociation du "ligand amorceur" ou en présence de rayonnement (par exemple un rayonnement U.V...) dans le cas d'un "ligand photoamorceur" ; une température de l'ordre de 50 à 100°C est généralement favorable pour un amorceur thermique.

35 Les monomères éthyléniquement insaturés pouvant être mis en oeuvre ont déjà été mentionnés ci-dessus.

La quantité de monomère (s) présente au cours de l'opération de polymérisation organique est telle que la quantité de "ligand amorceur" corresponde à environ 0,1 à 5 %, de préférence à environ 1 à 2 % du poids de monomère (s).

2681603

7/16

6

Cette opération peut être réalisée en présence de 0 à 5 % en poids par rapport au(x) monomère(s) d'un agent limiteur de chaîne tel que les mercaptans, les hydrocarbures halogénés

5 Cette opération de polymérisation peut être réalisée par voie thermique ou photochimique au sein même du milieu de complexation/hydrolyse/polycondensation inorganique, ou bien après mise en forme sur un support (sous forme d'un film par exemple) du metaloxopolymère réactif issu des opérations de complexation/hydrolyse/polycondensation.

10 Une autre variante de procédé faisant l'objet de l'invention consiste à réaliser les opérations d'hydrolyse - polycondensation inorganique et de polymérisation organique simultanément ou quasimultanément.

15 Les polymères mixtes de l'invention peuvent se présenter sous forme de sols, de gels ou de poudre.

Ils peuvent être utilisés directement comme matériaux polymères chargés de propriétés optiques, mécaniques, physiques ... améliorées ; ils peuvent également servir de supports pour la fixation de molécules biologiques (enzymes...) dans des milieux organiques.

20 Ils peuvent aussi être utilisés comme charges pour polymère (comme pigments pour peinture, ...)

La phase polymérique desdits polymères mixtes peut avoir plusieurs fonctions :

25 ~~-----permettre une meilleure compatibilité ou une meilleure~~
dispersion de la phase minérale dans le polymère à additiver, la phase minérale apportant ses propriétés optiques (variation d'indice de refraction, d'indice d'absorption...), électroniques ...

30 - apporter ses propriétés physiques, mécaniques telles que résistance à l'abrasion, à la salissure, protection vis-à-vis de la dégradation chimique ou photochimique

Ils peuvent également servir de matériaux d'interface ou d'adhésion entre un matériau céramique et un matériau polymère organique.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite de l'esprit de l'invention.

35

Exemple 1

On hydrolyse et polycondense à température ambiante 100 ml d'une solution de n-propoxyde de zirconium dans le n-propanol renfermant 0,1 mole/litre de Zr, par addition de 3,6 g d'un mélange eau/n-propanol

2681603

9/15

7

Après évaporation de 30 g de solution, on introduit dans le milieu 10 ml de tétrahydrofuranne (THF), 0,6 g d'acide 4,4 azobis (4-cyanopentanoïque) et 10 g de styrène.

5 Le milieu est porté à 60°C et polymérisé pendant 24 h. On obtient un gel contenant 6 % en poids d'équivalents oxyde de zirconium (détermination par analyse thermogravimétrique).

On constate par analyse infra-rouge que les groupements carboxylates restent liés au zirconium.

10 Exemple 2

On introduit dans 20 ml de THF à température ambiante

- 15 . 0,66 g de n-propoxyde de zirconium
- . 0, 15 g d'acide 4,4 azobis (4-cyanopentanoïque)
- . et 3 g de styrène

20 On introduit dans cette solution 0,36 g d'un mélange eau/THF renfermant 20 % de son poids de THF ; la solution est immédiatement polymérisée à 55°C pendant 24 heures.

Le polymère mixte obtenu renferme 50 % en poids d'équivalents oxyde de zirconium.

25

30

35

2681603

9/15

8

REVENDICATIONS

- 5 1) - Polymères mixtes constitués d'un réseau métalloxopolymère dérivé d'un composé inorganique hydrolysable et polycondensable de formule (I)



formule où :

- 10 - M représente un métal des groupes 1b à 7b et 8 de la classification périodique, ainsi que l'aluminium et les lanthanides.

- les radicaux Y sont semblables ou différents et représentent les groupes :

15

. -OR où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C18 ou phényle

. -X où X est un halogène,

20

. -O-C-R où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C18 ou phényle

. = O

le nombre de radicaux -O-C-R ou = O étant toujours inférieur à

25

la valence du métal M

- n est la valence du métal,

les atomes M étant liés ou au moins partiellement associés à un polymère organique dérivé d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable par voie radicalaire, par l'intermédiaire de radicaux issus de la dissociation d'un composé présentant au moins un groupement fonctionnel A ligand du composé de formule (I) et un groupement fonctionnel B amorceur de polymérisation par voie radicalaire de monomères éthyléniquement insaturés.

35

2) Polymères mixtes selon la revendication 1 caractérisés en ce que le composé inorganique de formule I est le tétraéthoxyde ou tétrapropoxyde de zirconium ou de titane, le triéthoxyde ou tripropoxyde d'aluminium.

2681603

10/
15

9

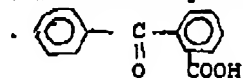
3) Polymères mixtes selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que le polymère organique dérive d'au moins un monomère vinylaromatique, un hydroxyalkylester d'acide α - β insaturé, un ester insaturé d'acide carboxylique, du chlorure de vinyle ou de vinylidène, d'un monomère présentant une fonction nitrile ou amide, d'un monomère di ou polyfonctionnel.

4) Polymères mixtes selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le groupement fonctionnel A ligand est un radical carboxyle, β dicarbonyle, α ou β hydroxy carboxyle, une structure cetoester, aminoacide, diol et le groupement fonctionnel B est un groupement susceptible de se dissocier par voie thermique ou photochimique en radicaux libres amorceurs de polymérisation de monomères éthyléniquement insaturés.

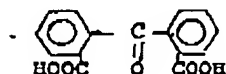
5) Polymères mixtes selon la revendication 4 caractérisés en ce que le ligand amorceur est :

- . l'acide 4,4 azo bis (4-cyanopentanoïque)
- . le 2,2'- azobis { 2 - methyl - N - [1,1 - bis (hydroxy methyl) - 2 - hydroxyethyl] propionamide }
- . le 2,2' - azobis { 2 - methyl - N - [1,1 - bis (hydroxymethyl) ethyl] propionamide }
- . le 2,2' - azobis [2 - methyl - N - (2 - hydroxyethyl) - propionamide]

. l'acide dihydroxyazobenzene dicarboxylique



30



6) Polymères mixtes selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés en ce que le rapport molaire ligand dissocié/métal M est de l'ordre de 0,1 à 1 et en ce que le rapport pondéral metaloxopolymère dérivé du composé de formule (I)/polymère organique est de l'ordre de 10/90 à 90/10.

2681603

10

11/15

7) Procédé de préparation des polymères mixtes faisant l'objet de l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que :

5 1) on réalise la complexation en milieu solvant non-aqueux du composé de formule (I) par ledit composé présentant au moins un groupement fonctionnel A ligand du composé de formule (I) et un groupement fonctionnel B amorceur de polymérisation, le rapport molaire ligand/M étant de l'ordre de 0,1 à 1, en présence éventuellement d'au moins une partie des monomères éthyléniquement insaturés à polymériser ultérieurement.

15 2) on réalise l'hydrolyse et la polycondensation du complexe formé à l'aide d'une quantité d'eau correspondant à un rapport molaire eau/M de l'ordre de 0,5 à 10, en présence éventuellement d'au moins une partie des monomères éthyléniquement insaturés à polymériser ultérieurement.

20 3) on réalise la polymérisation organique d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable par amorçage à l'aide de radicaux libres issus de la dissociation par voie thermique ou photochimique dudit complexe hydrolysé et polycondensé.

25 8) Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le solvant non-aqueux est un alcool aliphatique un C₁-C₅, un solvant polaire, un solvant aromatique ou aliphatique, et en ce que la concentration en composé de formule (I) dans ledit solvant est de 0,1 à 1 mole de métal M/litre.

30 9) Procédé selon la revendication 7 ou 8 caractérisé en ce que l'opération de complexation est réalisée à une température inférieure à celle de dissociation de l'amorceur ou en l'absence de rayonnement dans le cas d'un photoamorceur.

10) Complexes de composés de formule I

35

 $M(Y)_n$

(I)

formule où :

2681603

12/15

11

- M représente un métal des groupes 1b à 7b et 8 de la classification périodique, ainsi que l'aluminium et les lanthanides

5 - les radicaux Y sont semblables ou différents et représentent les groupes :

. -OR où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C18, ou phényle

. -X où X est un halogène,

10 . -O-C-R où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en
||
O

C1-C18, ou phényle

. = O

15 le nombre de radicaux -O-C-R ou = O étant toujours inférieur à
||
O

la valence du métal M

- n est la valence du métal.

20 et d'un ligand amorceur présentant au moins un groupement fonctionnel A ligand du composé de formule (I) et un groupement fonctionnel B amorceur de polymérisation par voie radicalaire de monomères éthyléniquement insaturés, complexes contenant éventuellement au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable par voie radicalaire.

25 11) Complexes selon la revendication 10 caractérisés en ce que le groupement fonctionnel A ligand est un radical carboxyle, β dicarbonyle, α ou β hydroxy carboxyle, une structure cetoester, aminoacide, diol et le groupement fonctionnel B est un groupement susceptible de se
30 dissocier par voie thermique ou photochimique en radicaux libres amorceurs de polymérisation de monomères éthyléniquement insaturés.

12) Complexes selon la revendication 11 caractérisés en ce que le ligand amorceur est :

35

. l'acide 4,4 azo bis (4-cyanopentanoïque)

. le 2,2'- azobis {2 - methyl - N - [1,1 - bis (hydroxy methyl)
- 2 - hydroxyethyl] propionamide}

2681603

12

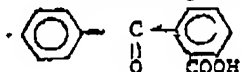
13/15

. le 2,2' - azobis { 2 - methyl - N - [1,1 - bis (hydroxymethyl) ethyl] propionamida }

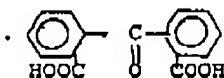
. le 2,2' - azobis [2 - methyl - N - (2 - hydroxyethyl) - propionamide]

5

. l'acide dihydroxyazobenzene dicarboxylique



10



13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que l'opération hydrolyse - polycondensation est réalisée à une température inférieure à celle de dissociation de l'amorceur ou en l'absence de rayonnement dans le cas d'un ligand photoamorceur.

15

14) Métaloxopolymères réactifs dérivés des complexes faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 10 à 12, par hydrolyse polycondensation selon le procédé de la revendication 7 ou 13, métaloxopolymères réactifs contenant éventuellement au moins un monomère éthyléniquement insaturé polycondensable par voie radicalaire.

20

15) Procédé selon la revendication 7 ou 13 caractérisé en ce que l'hydrolyse - polycondensation du composé de formule (I) est réalisée préalablement à la complexation de ce dernier par le "ligand amorceur".

25

16) Metaloxopolymères réactifs dérivés du composé de formule I par hydrolyse - polymérisation et complexation par le ligand amorceur selon le procédé de la revendication 15, metaloxopolymères réactifs contenant éventuellement au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable par voie radicalaire.

30

17) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, 13, 15 caractérisé en ce que l'opération de polymérisation organique par voie radicalaire est réalisée à une température au moins égale à celle de dissociation du "ligand amorceur" ou en présence de rayonnement, la quantité de "ligand amorceur" correspondant à environ 0,1 à 5 % du poids de monomère(s).

35

2681603

14/
15

13

5 18) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7-9, 13, 15, 17 caractérisé en ce que l'opération de polymérisation est réalisée au sein même du milieu de complexation/hydrolyse/polycondensation inorganique, ou bien après mise en forme sur un support du metaloxopolymère réactif issu des opérations de complexation/hydrolyse/polycondensation.

10 19) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7, 8, 17 caractérisé en ce que l'on réalise les opérations d'hydrolyse - polycondensation inorganique et de polymérisation organique simultanément ou quasimultanément.

15 20) Utilisation des polymères mixtes faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1 à 6 comme matériaux polymères chargés de propriétés améliorées.

20

25

30

35

